

51

Int. Cl. 2:

D 06 M 13/46

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

D 06 M 13/16

D 06 M 11/04

D 06 M 11/08

DEUTSCHES PATENTAMT



Behördeneigentum

DE 27 49 555 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 49 555

21

Aktenzeichen:

P 27 49 555.2

22

Anmeldetag:

5. 11. 77

43

Offenlegungstag:

18. 5. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

10. 11. 76 V.St.v.Amerika 740441

54

Bezeichnung:

Gegenstand zur Konditionierung von Textilien, insbesondere in einer Waschmaschine, sowie Textilkonditionierungsverfahren

71

Anmelder:

The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

74

Vertreter:

Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.;
Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Pracht, Hans Joachim, 6522 Osthofen; Wong, Louis Fay, Fairfield,
Ohio (V.St.A.)

BEIL, WOLFF & BEIL
RECHTSANWÄLTE
ADELONSTRASSE 58
6230 FRANKFURT AM MAIN 80

04. Nov. 1977

2749555

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Gegenstand zur Textilkonditionierung, insbesondere in einer Waschmaschine, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß er umfaßt:
 - (A) einen verschlossenen Behälter, bei dem zumindest ein Teil einer Wand desselben ein in Wasser lösliches/dispergierbares Material umfaßt;
 - (B) eine wirksame Menge eines Textilkonditionierungsmittels, welches in dem Behälter (A) enthalten ist;
 - (C) eine Menge an einem Elektrolyten, Mittel zur Regulierung des pH-Werts oder ein^{em} Gemisch derselben, welche ausreicht, um den Behälter (A) in dem Waschwasservolumen, in welchem er angewandt wird, in Wasser unlöslich/un-dispergierbar zu machen;
sowie
 - (D) einen zweiten verschlossenen, flexiblen Behälter, bei dem zumindest ein Teil einer Wand ein in Wasser lösliches/dispergierbares oder poröses Material umfaßt, wobei der zweite Behälter den Behälter (A) und die Komponente (C) einschließt.
2. Gegenstand gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil einer Wand des Behälters (D) aus einem offenzelligen Schaum oder Vliesstoff besteht.
3. Behälter gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Behälter in Form von Beuteln ausgebildet sind.

809820/0799

COPY

2749555

4. Gegenstand gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß beide Wände des Beutels (A) aus einem in Wasser löslichen/dispergierbaren Material bestehen.
5. Gegenstand gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß beide Wände des Beutels (D) aus einem offenzelligen Schaum oder Vliesstoff bestehen.
6. Gegenstand gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Textilkonditionierungsmittel eine Zusammensetzung zum Weich-/Antistatistischemachen von Textilien ist.
7. Gegenstand gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung zum Weich-/Antistatistischemachen von Textilien ein kationisches, nichtionisches oder aus einem Gemisch derselben bestehendes Mittel zum Weich-/Antistatistischemachen von Textilien enthält.
8. Gegenstand gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung zum Weich-/Antistatistischemachen von Textilien ein Gemisch aus Ditalg-dimethylammoniummethylsulfat und 1-Methyl-1-[(talgamid)-ethyl]-2-talgimidazoliniummethylsulfat in einem Verhältnis von etwa 65:35 bis etwa 35:65 enthält.
9. Gegenstand gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung zum Weich-/Antistatistischemachen von Textilien zusätzlich Sorbitantristearat in einem Verhältnis von etwa 50:50 bis etwa 5:95 enthält, wobei das Sorbitantristearat auf die Gesamtmenge an Ditalg-dimethylammoniummethylsulfat und 1-Methyl-1-[(talgamid)-ethyl]-2-talgimidazoliniummethylsulfat bezogen ist.

809820/0799

10. Gegenstand gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß beide Wände des Beutels (D) aus Polyester-Vliesstoff, und die Wände des Beutels (A) aus Polyvinylalkohol, Gelatine oder einem anderen Protein bestehen.
11. Gegenstand gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß beide Wände des Beutels (A) aus Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von etwa 86 bis etwa 98 % bestehen.
12. Gegenstand gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (C) einer der folgenden Elektrolyten ist: Natriumborat, Natriummetaborat, Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Zinksulfat, Kupfer-(II)-sulfat, Eisen-(II)-sulfat, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, Kaliumaluminiumsulfat, Ammoniumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Aluminiumnitrat, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumphosphat, Kaliumchromat, Kaliumcitrat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat sowie Gemische derselben.
13. Gegenstand gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt Natriumborat, Natriummetaborat oder ein Gemisch derselben ist.
14. Gegenstand gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand die Zusammensetzung zum Weich-/Antistatisch-machen von Textilien gemäß Anspruch 9 enthält.
15. Gegenstand gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter (A) in Form eines Überzugs ausgebildet ist, welcher auf einzelnen oder agglomerierten Teilchen des Textilkonditionierungsmittels (B) vorliegt.
16. Verfahren zum Konditionieren von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man

2749555

- (A) in eine, Textilien und eine normale Detergenzmenge enthaltende Waschmaschine den Gegenstand zur Textilkonditionierung gemäß Anspruch 1 einbringt und
 - (B) die Waschmaschine unter normalen Betriebsbedingungen die Wasch- und Spülzyklen hindurch betreibt.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend
- (C) die gewaschenen Textilien und den Gegenstand zur Textilkonditionierung aus der Stufe (B) in einen Wäschetrockner bringt, und
 - (D) den Wäschetrockner über einen wirksamen Zeitraum hinweg unter den Betriebsbedingungen des Trockners betreibt.
18. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gegenstand gemäß Anspruch 2 verwendet.
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gegenstand gemäß Anspruch 3 verwendet.
20. Verfahren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gegenstand der Ansprüche 4 und 5 verwendet.
21. Verfahren gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gegenstand gemäß Ansprüchen 6 und 7 verwendet.
22. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Gegenstand gemäß Anspruch 1 verwendet, bei dem die Wände des Beutels (A) aus Polyvinylalkohol, Gelatine oder einem anderen Protein bestehen.

809820/0799

COPY

2749555

23. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Gegenstand gemäß Anspruch 1 verwendet, bei dem die Wände des Beutels (A) aus Polyvinylalkohol, und die Wände des Beutels (D) aus Polyester-Vliesstoff bestehen.
24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Beutel gemäß Anspruch 1 verwendet, bei dem der Elektrolyt aus Natriumborat, Natriummetaborat oder einem Gemisch derselben besteht.
25. Verfahren gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Gegenstand gemäß Anspruch 1 verwendet, bei dem die Zusammensetzung zum Weich-/Antistatistischemachen von Textilien ein Gemisch aus Ditalg-dimethylammoniummethylsulfat und 1-Methyl-1- γ -(talgamid)-ethyl-2-talgimidazoliniummethylsulfat in einem Verhältnis von etwa 65:35 bis etwa 35:65 und Sorbitantristearat in einem Verhältnis von etwa 50:50 bis etwa 5:95 enthält, wobei das Sorbitantristearat auf die Gesamtmenge an Ditalg-dimethylammoniummethylsulfat und 1-Methyl-1- γ -(talgamid)-ethyl-2-talgimidazoliniummethylsulfat bezogen ist.

809820/0799

COPY

2749555

Unsere Nr. 21 377

F/br

The Procter & Gamble Company
Cincinnati, Ohio, V.St.A.

Gegenstand zur Konditionierung von Textilien,
insbesondere in einer Waschmaschine, sowie
Textilkonditionierungsverfahren.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Gegenstandes und Textilkonditionierungsverfahrens, welche in den Ansprüchen wiedergegeben sind, ist es möglich, Textilien in einer automatischen Waschmaschine und einem Wäschetrockner die Vorteile einer Konditionierung zu verleihen. Der erfindungsgemäße Gegenstand umfaßt einen Behälter mit einem Gehalt an einem Textilkonditionierungsmittel, welches aus dem Behälter abgegeben wird.

Das Haushaltswaschverfahren kann eine Gelegenheit bieten, Textilien, welche gewaschen werden, mit verschiedensten Materialien zu behandeln, welche während des Waschens den Textilien einen bestimmten erwünschten Vorteil oder eine erwünschte Qualität verleihen. Bei jeder Stufe des Waschverfahrens (d.h. beim Einweichen, Waschen, Spülen und Trocknen) erweisen sich die Textilien in unterschiedlichen Graden in Berührung mit Wasser stehend, welches das Medium zur Zuführung von Textilkonditionierungsmitteln darstellen kann.

Die Zuführung von Textilkonditionierungsmitteln zu Textilien während des Waschverfahrens wird jedoch nicht ohne gewisse Schwierigkeiten erreicht. Während der Stufen des Einweichens und Waschens werden in der Regel Tenside verwendet, um Materialien (Schmutz) von den Textilien zu entfernen. Ein gleichzeitiges Aufbringen von Textilkonditionierungsmitteln auf

809820/0799

Textilien kann sich infolgedessen als problematisch erweisen. Während einige dieser Probleme dadurch überwunden werden können, indem man Textilien im automatischen Trockner konditioniert (vgl. z.B. US-PS 3 442 692), ist es dessen ungeachtet außerordentlich schwierig, im Wäschetrockner eine wirksame Ablagerung aller Textilkonditionierungsmittel zu erreichen. Beispielsweise ist es nur schwierig erreichbar, daß im Trockner zugegebene Textilweichmachungs- und antistatische Textilmittel das Weichmachungsvermögen von Weichmachern aufweisen, welche beim Spülen zugegeben werden.

Es wurden Anstrengungen unternommen, um die Leistungsfähigkeit des Aufbringens von Textilkonditionierungsmitteln während des Waschverfahrens zu verbessern. Einige dieser Anstrengungen spiegeln sich in dem nachfolgend gewürdigten Stand der Technik wieder. Trotz dieser Entwicklungen besteht nach wie vor ein Bedürfnis für Verfahren und Zusammensetzungen, welche zu einem rationellen und wirksamen Aufbringen von Konditionierungsmitteln auf Textilien während des Haushaltswaschverfahrens geeignet sind.

Vorliegender Erfindung liegt die Entdeckung zugrunde, daß Textilien mit den hervorragenden Eigenschaften einer Konditionierung versehen werden können, wenn man einen Gegenstand verwendet, welcher ein Konditionierungsmittel auf abgebbare Weise enthält, während die Textilien in einer automatischen Waschmaschine und einem Wäschetrockner behandelt werden. Es werden hierbei überlegene Konditionierungsvorteile erreicht, wobei sich gleichzeitig ein wesentlicher zusätzlicher Vorteil einstellt.

Infolgedessen ist es ein Ziel vorliegender Erfindung, Gegenstände zur Verfügung zu stellen, welche einer Waschmaschine zu-

2749555

gegeben werden können, um Textilien auf eine überlegene Weise gleichzeitig beim Waschen und Trocknen zu konditionieren. Die Gegenstände sind so konstruiert, daß das Textilkonditionierungsmittel erst beim Spülzyklus der Waschmaschine oder während des Trocknungszyklus eines Wäschetrockners freigegeben wird. Dieses Freigabeschema führt, z.B. wenn das Mittel einen Textilweichmacher/ein Antistatikum enthält, zu einer Weichheit, welche derjenigen äquivalent ist, welche durch einen beim Spülen zugegebenen Weichmacher erreicht wird, und zu einer statischen Regulierung, welche derjenigen äquivalent ist, welche durch einen dem Trockner zugegebenen Textilweichmacher erreicht wird.

Weiteres Ziel vorliegender Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Textilkonditionierung während des Hausaltswaschverfahrens.

Dieses und weitere Ziele werden gemäß der Erfindung erreicht.

Die US-PS 3 822 145 betrifft die Verwendung von kugelförmigen Materialien als Textilweichmachungsmittel. Die US-PSn 3 743 534, 3 698 095, 3 686 025, 3 676 199, 3 633 538, 3 624 947, 3 632 396, 3 442 692 sowie 3 947 971 betreffen jeweils Gegenstände und Verfahren zur Textilkonditionierung in automatischen Wäschetrocknern. Die US-PS 3 594 212 betrifft die Behandlung von Fasermaterialien mit Tönen und Amin- oder Ammoniumverbindungen.

In den US-PSn 3 862 058 und 3 861 870 sind körnige Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Textilkonditionierungsmitteln offenbart.

Vorliegender Erfindung liegt die Entdeckung zugrunde, daß überlegene Gegenstände zur Textilkonditionierung hergestellt werden können, indem man eine wirksame Menge eines Textilkondi-

809820/0799

tionierungsmittels in einen geschlossenen Behälter auf abgebbare Weise einbringt, bei dem zumindest ein Teil einer Wand aus einem in Wasser löslichen/dispergierbaren Material hergestellt ist, und diesen Behälter sowie eine zur Unlöslich.- /Undispergierbarmachung des Behälters ausreichende Menge eines Elektrolyten und/oder eines den pH-Wert regulierenden Mittels in einen äußeren flexiblen Behälter einschließt, bei dem zumindest ein Teil einer Wand aus einem in Wasser löslichen/dispergierbaren oder porösen Material besteht.

Bei dem erfindungsgemäßen Textilkonditionierungsverfahren wird ein Gegenstand der zuvor beschriebenen Art zusammen mit einer Waschmaschinenfüllung an Textilien in einer Waschmaschine vereint; der Gegenstand wird während des Spülzyklus der Waschmaschine und während des Trocknungszyklus eines automatischen Wäschetrockners bei den Textilien gelassen. Der Gegenstand kann aber auch bei den Textilien sämtliche Zyklen einer automatischen Waschmaschine hindurch belassen und am Ende dieser Zeit verworfen werden, falls ein automatischer Wäschetrockner nicht benutzt wird, und die Textilien an der Luft getrocknet werden.

Der erfindungsgemäße Gegenstand umfaßt mehrere Komponenten, von denen jede im folgenden beschrieben wird.

Äußerer Behälter:

Der äußere Behälter, welcher den inneren Behälter und das Mittel zur Regulierung des pH-Werts und/oder den Elektrolyten enthält, ist ein verschlossener, flexibler Gegenstand, bei dem zumindest ein Teil einer Wand aus einem Material konstruiert ist, welches entweder in der Waschbadlösung einer Waschmaschine löslich gemacht oder dispergiert wird, oder, wenn es nicht löslich/dispergierbar ist, ausreichend porös ist, so daß die Abgabe des Puffers und/oder Elektrolyten während des Waschzyklus und des

2749555

Textilkonditionierungsmittels während des Spülzyklus sowie in dem Wäschetrockner ermöglicht wird. Der Rest des Behälters kann dann aus einem beliebigen wasserunlöslichen und nichtporösen Material bestehen.

Das lösliche Material kann ein beliebiges Material sein, welches in der Waschbadlösung ausreichend löslich oder dispergierbar ist, so daß das Mittel zur Steuerung des pH-Werts und/oder der Elektrolyt in die Waschlösung abgegeben wird, und das Textilkonditionierungsmittel in die Spüllösung der Waschmaschine abgegeben wird. Derartige Stoffe sind in der Regel Polymere; sie weisen Molekulargewichte im Bereich von etwa 2 000 bis etwa 200 000 auf. Die Dicke der Schicht ist nicht kritisch; im allgemeinen beträgt sie jedoch etwa 12,7 bis etwa 254 Mikron.

Beispiele für geeignete Polymere sind Polyethylenoxid, Cellulose-derivate, z.B. Methylhydroxy-propylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol, unter vielen anderen. Diese Materialien sind fähig, den Elektrolyten/das Mittel zur Regulierung des pH-Werts sowie den inneren Behälter zu enthalten, während sie, wenn sie in Berührung mit der Waschbadlösung stehen, dennoch löslichgemacht/dispergiert werden. Infolgedessen sind zusätzlich zu den zuvor genannten Materialien beliebige andere geeignet, welche einen Schutzfilm für den Inhalt des Behälters liefern und dennoch löslichgemacht/dispergiert werden.

Da es erwünscht ist, die erfindungsgemäßen Gegenstände so ästhetisch ansprechend wie möglich zu machen, und insofern als diese Gegenstände in einer Textilwaschmaschine und einem automatischen Wäschetrockner zu verwenden sind, wird es bevorzugt, dass die lösliche/dispergierbare poröse Wand oder mehrere derartiger Wände des äußeren Behälters aus einem wärmebeständigen und wasserunlöslichen Material bestehen. Infolgedessen kann der

809820/0799

Copy

2749555

Behälter vorzugsweise aus beliebigen Stoffen, welche diese Erfordernisse erfüllen, hergestellt werden. Die Wand kann z.B. aus porösen Materialien, wie z.B. loses Baumwollgewebe (open weave), Polyester und dergleichen, Gewebe oder Schäumen bestehen.

Bei einem bevorzugteren äußeren Behälter besteht die poröse Wand, und gleiches gilt im Falle von mehreren porösen Wänden, aus einem elastischen, offenzelligen Schaum oder elastischem Vliesstoff. Die offenzelligen Schäume unterscheiden sich von Schäumen mit geschlossenen Zellen darin, daß die geschlossene Zellstruktur im wesentlichen die einzelnen Zellen isoliert, während dies bei der offenen Zellstruktur nicht der Fall ist. Ungeachtet dessen, welches Material benutzt wird, sollte es nicht die Abgabe des Behälterinhalts hemmen.

Offenzellige Schäume können aus Polystyrol, Polyurethan, Polyethylen, Poly-(vinylchlorid), Celluloseacetat, Phenolformaldehyd oder anderen Materialien, wie z.B. Zellkautschuk, bestehen. Viele solcher Materialien und die Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der Standardliteratur, beispielsweise in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc. (1965), auf welche Bezug genommen wird, beschrieben.

Die bevorzugten Vliesstoffe (nonwoven cloth materials) können allgemein als mit Klebstoffen verbundene Faser- oder Fadenprodukte definiert werden, welche eine gewebte oder (wenn die Faserfestigkeit geeignet ist, ein Kardieren zu ermöglichen) kardierte Faserstruktur aufweisen, oder die Fasermatten umfassen, bei denen die Fasern oder Fäden wahllos oder in statistischer Ordnung (random array)

809820/0799

COPY

2749555

(d.h. eine Faserordnung in einem kardierten Gewebe, bei der eine partielle Ausrichtung der Fasern häufig vorliegt, sowie aber auch eine völlig wahllose Verteilungsausrichtung) verteilt oder im wesentlichen ausgerichtet (aligned) sind.

Es kann sich um natürliche Fasern oder Fäden handeln (wie z.B. Wolle, Seide, Jute, Hanf, Baumwolle, Flachs (linen.), Sisal oder Ramie) oder synthetische (wie z.B. Rayon, Celluloseester, Polyvinylderivate, Polyolefine, Polyamide oder Polyester). Beispiele für bevorzugte Materialien sind Polyester, Polyamide, Polyolefine und Polyvinylderivate sowie Gemische derselben mit Rayon oder Baumwolle, um die gewünschte Elastizität zu erreichen.

Verfahren zur Herstellung von Faservliesen sind wohlbekannt, weshalb sie im vorliegenden nicht im einzelnen beschrieben werden. Im allgemeinen werden jedoch derartige Vliese nach Ablagerungsverfahren in Luft oder Wasser hergestellt, wobei die Fasern oder Fäden von langen Strängen zuerst auf die gewünschten Längen geschnitten, in einen Wasser- oder Luftstrom geführt und sodann auf einem Sieb absetzen gelassen werden, durch welches die faserbeladene Luft bzw. das faserbeladene Wasser geführt wird. Die abgesetzten Fasern oder Fäden werden sodann miteinander mittels Klebstoff verbunden, getrocknet, wärmebehandelt oder sonst behandelt, wie zur Bildung des Faservlieses erwünscht. Faservliese aus Polyestern, Polyamiden, Vinylharzen und anderen thermoplastischen Fasern können durch Spinnen verbunden werden, d.h. die Fasern werden auf eine flache Oberfläche ausgesponnen und mittels Wärme oder chemischen Reaktionen miteinander verbunden (verschmolzen).

Besonders bevorzugte Materialien zur Herstellung der zuvor beschriebenen Schicht des erfindungsgemäßen Gegenstandes sind offenporige Polyurethanschäume sowie durch Spinnen verbundene Faservliese, insbesondere solche aus Polyestern. Die Polyurethanschäume weisen vorzugsweise eine Dichte von etwa $0,02 \text{ g/cm}^3$ bis etwa $0,04 \text{ g/cm}^3$ auf, während der Polyester ein Basisgewicht von

809820/0799

COPY

etwa 11,6 bis 104 g/m² (10 bis 90 g/sq.yd.) aufweist. Die Dicke dieser Schicht kann in Abhängigkeit von den ästhetischen Eigenschaften, welche vom Hersteller gewünscht werden, schwanken; vorzugsweise beträgt sie jedoch etwa 0,2 bis etwa 4 cm bei Polyurethan und etwa 0,01 bis etwa 6 cm bei Polyester. Die Luftdurchlässigkeit der porösen Wand braucht lediglich eine Porosität zu gewährleisten, welche die Freigabe des Textilkonditionierungsmittels ermöglicht; vorzugsweise liegt sie im Bereich von 213 bis 426 m³ pro Minute pro m² Oberfläche (700 bis 1400 ft.³/min/sq.ft.). Die Luftdurchlässigkeit wird nach "Standard Method of Test for Air Permeability of Textile Fabrics" gemäß der Testmethode ASTM D737-69 gemessen.

Die Erfindung umfaßt auch Gegenstände, bei denen der Außenbehälter aus mehr als einer Schicht aus den zuvor beschriebenen Materialien besteht. Beispielsweise können zwei Schichten aus Polyesterfaservlies ausgewählt werden, um Gegenstände zu ergeben, welche neben einem guten Aussehen gleichzeitig eine optimale Textilkonditionierung gewährleisten.

Mittel zur Steuerung des pH-Wertes und/oder Elektrolyt:

Das Erreichen der überlegenen Textilkonditionierungsleistung, welche zuvor beschrieben wurde, hängt davon ab, daß das Textilkonditionierungsmittel nicht vor dem Spülzyklus der Waschmaschine und während des Trocknungszyklus des Wäschetrockners freigegeben wird. Dank dieses Freigabeschemas hat der Verbraucher den Vorteil, daß der Gegenstand zusammen mit den zu waschenden Textilien am Beginn des Waschzyklus eingebracht werden kann, wobei dennoch beispielsweise eine Weichmachungs- und antistatische Wirkung erreicht wird, welche derjenigen überlegen ist, die mit Weichmachern/Antistatika erzielt wird, welche dem Spülzyklus oder Wäschetrockner zugegeben werden.

2749555

Die Unlöslichkeit des Innenbehälters der erfindungsgemäßen Gegenstände während des Waschzyklus wird dadurch erreicht, daß man eine ausreichend hohe Elektrolytkonzentration und/oder einen geeigneten pH-Wert in der Waschlösung aufrechterhält. Die Elektrolytkonzentration und/oder der pH-Wert sind kritisch, der Elektrolyt entweder durch eine chemische Reaktion oder einen Aussalzmechanismus die Gelierung des Materials des Innenbehälters verursacht und infolgedessen dessen Unlöslichkeit in Wasser. Wenn die Elektrolytkonzentration unter die Gelierungskonzentration (d.h., wenn das den Elektrolyten enthaltende Waschwasser entfernt und durch sauberes Spülwasser ersetzt wird) fällt, kann der Innenbehälter sich auflösen/zu dispergieren beginnen, wodurch das in diesem sich befindende Textilkonditionierungsmittel abgegeben wird. In manchen Fällen ist das Erreichen eines wirksamen Gelierens von dem in einer Umgebung befindlichen Elektrolyten abhängig, welche einen pH-Wert innerhalb eines bestimmten Bereichs aufweist. Der pH-Wert ermöglicht, daß der Elektrolyt auf die wirksamste Weise mit dem Material des Innenbehälters komplexiert. Dies ist besonders dann der Fall, wenn der Elektrolyt ein Anion aufweist, welches protonisiert werden kann. Wenn eine Protonisierung auftritt, wird das Gelieren behindert. In derartigen Fällen ist es erforderlich, den pH-Wert der Waschlösung oberhalb des Wertes pK_A des Anions zu halten.

Viele Stoffe werden allein als Ergebnis der Steuerung des pH-Werts unlöslich gemacht. Es wird im allgemeinen angenommen, daß der kritische pH-Wert um den isoelektrischen Punkt herum liegt und durch Anwendung eines Puffers erreicht werden kann. Beispiele für derartige Puffer werden im folgenden angeführt.

Materialien, welche als Elektrolyten dienen können, sind beliebige Stoffe, welche das Material des Innenbehälters ausreichend komplexieren oder aussalzen können, um ein Gelieren desselben herbeizuführen. Beispiele geeigneter derartiger Stoffe sind

809820/0799

! COPY

Natriumborat, Natriummetaborat, Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Zinksulfat, Kupfer-(II)-sulfat, Eisen-(II)-sulfat, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, Kaliumaluminiumsulfat, Ammoniumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Aluminiumnitrat, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumphosphat, Kaliumchromat, Kaliumcitrat und deren Gemische.

Die im vorliegenden verwendete Elektrolytmenge ist eine solche, die ausreicht, den Innenbehälter zu gelieren. Sie kann durch Dispergieren/Auflösen einer geringen Menge, beispielsweise etwa 0,5 g, des Baumaterials des Innenbehälters in einer bekannten Menge Waschlösung von 32°C und anschließende Zugabe des Elektrolyten bis zum Auftreten eines reversiblen Gelierens bestimmt werden. Diese Menge kann sodann erhöht werden, um die molare Konzentration des Elektrolyten im Waschwasser auf der Gelierungskonzentration zu halten. Bei den meisten Waschmaschinen ist ein Wasservolumen von 64 bis 83, durchschnittlich etwa 70 l, während des Waschzyklus vorhanden. Infolgedessen sollte die für die erfindungsgemäßen Gegenstände zu benutzende Elektrolytmenge ausreichen, um die Konzentration bei der Gelierungskonzentration in 70 l Wasser aufrechtzuerhalten. Infolgedessen ist die für die Gegenstände zu verwendende Elektrolytmenge, wenn 1 l Wasser zur Ermittlung des Gelierens verwendet wird, das 70fache dieser Menge. Die Waschbadlösungen, in denen die erfindungsgemäßen Gegenstände verwendet werden, enthalten Waschmittel, und diese beeinflussen die Löslichkeit des Innenbehälters. Infolgedessen sollte zu dem Liter Wasser ein Waschmittel in einer Konzentration zugegeben werden, welche den normalen Waschbedingungen äquivalent ist. Es sollten zwei Tests durchgeführt werden, da es zwei Grundtypen an Waschmitteln, nämlich flüssige und körnige, gibt. Bei einem Test sollten etwa 0,9 ml eines flüssigen Waschmittels in dem Wasser vor der Elektrolytzugabe aufgelöst werden, und im anderen Test sollten etwa 4,5 ml eines körnigen Waschmittels aufgelöst werden. Diese Mengen entsprechen

2749555

1/4 Messbecher flüssiges Waschmittel pro Waschmaschinenfüllung und 1 1/4 Meßbecher Granulat. Die Menge an Elektrolyt/Mittel zur Steuerung des pH-Werts, welche bei den erfindungsgemäßen Gegenständen verwendet wird, ist die größere der beiden Mengen, welche als zum Gelieren erforderlich ermittelt wird. Diese Menge gewährleistet, daß der Gegenstand bei allen Arten von Waschlösungen betriebsfähig ist. Selbstverständlich ist in Betracht zu ziehen, daß der kritische Faktor die Elektrolytkonzentration in der Waschlösung und nicht die Art und Weise, wie diese erreicht wird, ist. (Das bedeutet, daß, wenn mehr als ein Gegenstand verwendet wird, die Gesamtmenge an angewandtem Elektrolyten ausreichend sein muß, um alle Innenbehälter unlöslich oder undispergierbar zu machen. Der gesamte Elektrolyt kann in einem einzigen Gegenstand vorliegen, oder er kann unter den Gegenständen verteilt werden.)

Wie es bei der Elektrolytkomponente der Fall ist, so kann auch das Mittel zur Steuerung des pH-Werts eine der zahlreichen Säuren, Basen und allgemeinen Puffersysteme sein. Beispiele für derartige Materialien sind Zitronensäure, Glykolsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Glukonsäure, Borsäure, Glutaminsäure, Isophthalsäure, Natriumbisulfat, Kaliumbisulfat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid sowie Alkalimetall- und Ammoniumphosphate, -carbonate, -borate, -bicarbonate und -metaborate. Ein bevorzugter Elektrolyt bzw. bevorzugtes Mittel zur Steuerung des pH-Werts ist Natriumborat und/oder Natriummetaborat.

Die Menge des Mittels zur Steuerung des pH-Werts ist eine zur Gewährleistung der Unlöslichkeit/Undispergierbarkeit des Innenbehälters ausreichende Menge. Sie schwankt in Abhängigkeit von dem speziellen ausgewählten Material, kann jedoch leicht auf die weiter oben bezüglich des Elektrolyten beschriebene Weise ermittelt werden.

809820/0799

COPY

Innerer Behälter:

Wie zuvor kurz erörtert, dient der innere Behälter dazu, zu verhüten, daß das Textilkonditionierungsmittel an die Textilien vor dem Spülzyklus der Waschmaschine und dem Trocknungszyklus des Wäschetrockners abgegeben wird. Infolgedessen muß der Behälter eine Wand aufweisen, welche zumindest teilweise wasserlöslich/dispergierbar, jedoch während des Waschzyklus unlöslich gemacht ist, in dem eine ausreichende Elektrolytkonzentration und/oder ein geeigneter pH-Wert aufrecht erhalten wird. Materialien, welche dieses Erfordernis erfüllen, sind zahlreich; sie werden weiter unten im einzelnen erörtert. Der Rest des Behälters kann aus einem beliebigen wasserunlöslichen und nicht-porösen Material bestehen.

Es wird darauf hingewiesen, daß der innere Behälter eine beliebige Gestalt oder Größe aufweisen oder auch aus vielen Einzelbehältern bestehen kann. Beispielhaft für das letztere sind Teilchen, die entweder einzeln oder in agglomerierter Form vorliegen, aus dem Textilkonditionierungsmittel, welche mit dem Baumaterial des inneren Behälters beschichtet sind. Der Überzug stellt sodann den inneren Behälter dar. Derartige Teilchen können auf verschiedenen bekannten Wegen gebildet werden (vgl. z.B. US-PS 3 896 033). Der lösliche/dispergierbare Teil kann aber auch Teil eines Gewebes sein, bei dem dieser Teil die Hohlräume des Gewebes ausfüllt, und die Gewebestruktur selbst zwar unlöslich, jedoch porös genug ist, um die Abgabe des Konditionierungsmittels zu ermöglichen.

Materialien, welche zum Bau des unlöslich/undispergierbar gemachten Teils des inneren Behälters verwendet werden können, sind u.a. Polyvinylalkohol, Gelatinen und andere Proteine,

Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Methylcellulose, Hydroxypropyl-methylcellulose, Polyfructose sowie Polysaccharide wie z.B. Gummi von *Cyamopsis tetragonoloba*. Diese Materialien weisen einen breiten Molekulargewichts- und Dickebereich auf. Bevorzugt werden jedoch Molekulargewichte von etwa 2 000 bis etwa 200 000, und Dicken von etwa 2,54 bis etwa 127 Mikron. Diese Grenzen führen zu Behältern, welche sich am wirksamsten auflösen bzw. dispergieren können, um das Textilkonditionierungsmittel freizugeben.

Die zuvor angeführten Materialien können nach der Art des Mittels in Gruppen eingeteilt werden, welches erforderlich ist, um das Material unlöslich oder undispergierbar zu machen. Diejenigen, welche durch die Elektrolytkonzentration gesteuert werden, umfassen Polyvinylalkohol, Polyethylenoxid, Methylcellulose, Gummi von *Cyamopsis tetragonoloba* sowie Hydroxypropylmethylcellulose. Diejenigen, welche durch den pH-Wert gesteuert werden, umfassen Gelatine und andere Proteine, Polyvinylpyrrolidon sowie Polyfructose.

Polyvinylalkohol und Gelatinen sind die bevorzugten Materialien für den inneren Behälter. Der Polyvinylalkohol weist vorzugsweise einen Hydrolysegrad von etwa 73 bis etwa 100 %, insbesondere etwa 88 %, auf, sowie ein Molekulargewicht von etwa 2 000 bis 130 000, vorzugsweise etwa 90 000. Die Gelatine-materialien können entweder vom Typ A mit einem isoelektrischen Punkt vom pH = 7 bis 9 oder Typ B mit einem isoelektrischen Punkt vom pH 4,7 bis 5 sein. Die Gelierung von Gelatine findet in der Nähe des isoelektrischen Punktes statt. Eine detaillierte Beschreibung von Polyvinylalkohol kann in der Monographie "Polyvinyl Alcohol - Properties and Applications"; Herausg. C.A. Finch, Verlag John Wiley & Sons, New York, 1973, gefunden werden. Detaillierte Beschreibungen von Proteinen können in

2749555

H.R. Mahler & E.H. Cordes, "Biological Chemistry", Harper und Row, New York, 1971, und A.H. Lehninger, "Biochemistry", Worth Pub., Inc., New York, 1975, gefunden werden. Die zuvor erwähnten Cellulosederivate, Polyvinylpyrrolidon und Ethylenoxid sind im einzelnen in R.L. Davidson & M. Sittig, "Water-Soluble Resins", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1968, beschrieben. Die Beschreibung von Polysacchariden ist in R.L. Whistler, "Industrial Gums - Polysaccharides and Their Derivatives", American Press, New York, 1973, zu finden. Auf alle diese Literatur wird ausdrücklich hingewiesen.

Textilkonditionierungsmittel:

Im Sinne vorliegender Erfindung wird unter einem "Textilkonditionierungsmittel" eine beliebige Substanz verstanden, welche die chemischen oder physikalischen Eigenschaften des damit behandelten Textils verbessert oder modifiziert. Beispiele für geeignete Textilkonditionierungsmittel sind u.a. Parfums, elastizitätsverbessernde Mittel, flammfestmachende Mittel, Plissiermittel, antistatische Mittel, Weichmacher, schmutzfestmachende Mittel, wasserabstoßende Mittel, knitterfestmachende Mittel, säureabweisende Mittel, Mittel gegen das Eingehen, wärmefestmachende Mittel, Farbstoffe, Aufheller, Bleichmittel, Fluoreszenzmittel und Hilfsmittel zum Bügeln. Diese Mittel können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

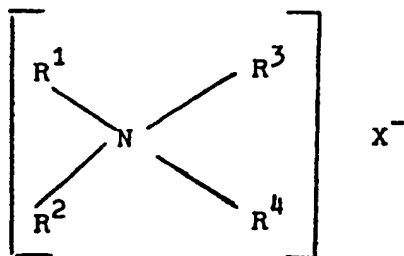
Das im vorliegenden insbesondere bevorzugte Textilkonditionierungsmittel enthält antistatische und weichmachende Mittel. Derartige Mittel bieten Vorteile, welche von vielen Verbrauchern gewünscht werden, und der durch vorliegende Erfindung eröffnete Vorteil befriedigt dieses Bedürfnis.

809820/0799

2749555

Die im vorliegenden verwendete textilweichmachende/antistatische Zusammensetzung kann eines der verschiedensten ionischen und kationischen Materialien enthalten, von denen bekannt ist, daß sie diese Vorteile bewirken. Diese Materialien sind Substantivstoffe und weisen einen Schmelzpunkt im Bereich von etwa 20 bis etwa 115°C, vorzugsweise von etwa 30 bis etwa 60°C, auf.

Die üblichste Art von kationischen Weichmachern/Antistatika sind die kationischen stickstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. die quaternären Ammoniumverbindungen und Amine mit einer oder zwei geradkettigen organischen Gruppen von zumindest 8 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise weisen sie eine oder zwei derartige Gruppen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen auf. Bevorzugte kationenaktive Weichmacher sind z.B. die weichmachenden/antistatischen quaternären Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel



worin R^1 ein Wasserstoffatom oder eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen; R^2 eine aliphatische Gruppe mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen; R^3 und R^4 jeweils Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; und X ein Anion, wie ein Halogen-, Acetat-, Phosphat-, Nitrat- oder Methylsulfatrest, sind.

Aufgrund ihres hervorragenden Weichmachungsvermögens und ihrer leichten Zugänglichkeit sind die im vorliegenden vorzugsweise benutzten kationischen Weichmacher und Antistatika die Di-alkyl-dimethyl-ammoniumchloride, bei denen die Alkylgruppen 12 bis

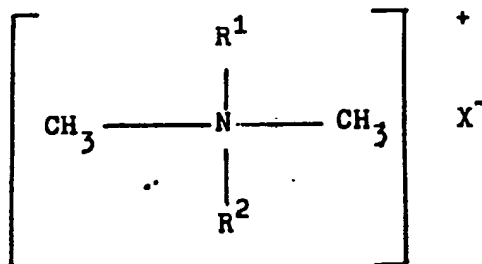
809820/0799

2749555

22 Kohlenstoffatome aufweisen und die sich von langkettigen Fettsäuren, wie z.B. hydriertem Talg, ableiten. Der Begriff "Alkylgruppe" umfaßt im vorliegenden auch derartige ungesättigte Verbindungen, welche in Alkylgruppen vorliegen, die sich von natürlich vorkommenden Fettölen ableiten. Unter dem Begriff "Talg" werden Fettalkylgruppen verstanden, welche sich von Talgfettsäuren ableiten. Derartige Fettsäuren führen zu quaternären weichmachenden Verbindungen, bei denen R^1 und R^2 überwiegend 16 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen. Der Begriff "Kokosnuß" bezieht sich auf Fettsäuregruppen von Fettsäuren des Kokosnußöls. Die Kokosnußalkylgruppen R^1 und R^2 weisen etwa 8 bis etwa 18 Kohlenstoffatome auf, wobei C_{12} - bis C_{14} -Alkylgruppen überwiegen. Beispiele für quaternäre Weichmacher sind folgende:

Talgtrimethylammoniumchlorid; Ditalg-dimethylammoniumchlorid; Ditalg-dimethylammoniummethyllsulfat; Dihexadecyl-dimethylammoniumchlorid; Di(hydriert.Talg)-dimethylammoniumchlorid; Dioctadecyl-dimethylammoniumchlorid; Dieicosyl-dimethylammoniumchlorid; Didocosyl-dimethylammoniumchlorid; Di(hydriert.Talg)-dimethylammoniummethyllsulfat; Dihexadecyl-diethylammoniumchlorid; Dihexadecyl-dimethylammoniumacetat; Ditalg-dipropylammoniumphosphat; Ditalg-dimethylammoniumnitrat und Di(Kokosnußalkyl)-dimethylammoniumchlorid.

Eine besonders bevorzugte Gruppe quaternärer Ammoniumverbindungen, welche als Weichmacher/Antistatika verwendet werden, entsprechen der allgemeinen Formel

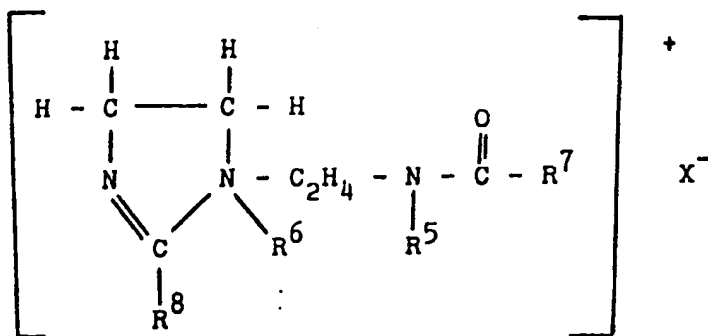


809820/0799

worin R^1 und R^2 jeweils geradkettige aliphatische Gruppen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, und X ein Halogenatom, wie z.B. Chlorid, oder Methylsulfat bedeuten. Besonders bevorzugt sind Ditalg-dimethylammoniummethylsulfat (oder -chlorid) und Di(hydriert.talg-alkyl)-dimethylammoniummethylsulfat (oder -chlorid) sowie Di(kokosnuß-alkyl)-dimethylammoniummethylsulfat (oder -chlorid), wobei diese Verbindungen unter dem Gesichtspunkt ihrer hervorragenden Weichmachungseigenschaften und leichten Zugänglichkeit bevorzugt werden.

Als Weichmacher/Antistatika geeignete kationenaktive Aminverbindungen sind die primären, sekundären und tertiären Amine mit zumindest einer geradkettigen organischen Gruppe mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie 1,3-Propylendiamine mit einer geradkettigen organischen Gruppe mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen. Beispiele für derartige Weichmachungswirkstoffe sind primäres Talgamin; primäres hydriertes Talgamin; Talg-1,3-propylendiamin; Oleyl-1,3-propylendiamin; Kokosnuß-1,3-propylendiamin sowie Soja-1,3-propylendiamin.

Andere als Weichmacher/Antistatika geeignete kationenaktive Verbindungen sind die quaternären Imidazoliniumsalze. Bevorzugte Salze sind diejenigen der allgemeinen Formel



worin R^6 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2, Kohlenstoffatomen, R^5 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom; R^8 eine Alkylgruppe mit 1 bis 22, vorzugsweise zumindest 15 Kohlenstoffatomen, oder ein Wasserstoffatom, R^7 eine Alkylgruppe mit 8 bis 22, vorzugsweise zumindest 15 Kohlenstoffatomen, und X ein Anion, vorzugsweise Methylsulfat- oder Chloridion, bedeuten. Beispiele für andere geeignete Anionen sind diejenigen, welche bezüglich der als Weichmacher/Antistatika benutzten, weiter oben beschriebenen kationischen quaternären Ammoniumverbindungen offenbart wurden. Besonders bevorzugt sind diejenigen Imidazoliniumverbindungen, bei denen sowohl R^7 als auch R^8 Alkylgruppen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen sind, wie z.B. 1-Methyl-1-/(stearoylamid)ethyl-7-2-heptadecyl-4,5-dihydroimidazoliniummethylsulfat; 1-Methyl-1-/(palmitoylamid)ethyl-7-2-octadecyl-4,5-dihydroimidazoliniumchlorid und 1-Methyl-1-/(talgalamid)ethyl-7-2-talgalimidazoliniummethylsulfat.

Andere als Weichmacher/Antistatika brauchbare kationische quaternäre Ammoniumverbindungen sind z.B. Alkyl-($C_{12}-C_{22}$)-pyridiniumchloride, Alkyl-($C_{12}-C_{22}$)-alkyl-(C_1-C_3)-morpholiniumchloride sowie quaternäre Derivate von Aminosäuren und Aminoestern.

Die nichtionischen, als Textilweichmacher/Antistatika brauchbaren Materialien umfassen die verschiedensten Verbindungen, einschließlich Sorbitanester, Fettalkohole und deren Derivate, Diaminverbindungen und dergleichen. Eine bevorzugte Art von nichtionischen Verbindungen, welche als Textilweichmacher/Antistatika brauchbar sind, umfaßt die veresterten cyclischen Dehydratisierungsprodukte von Sorbit, d.h. Sorbitanester. Sorbit selbst, hergestellt durch katalytische Hydrierung von Glucose, kann auf wohlbekannte Weise unter Bildung von Gemischen

aus cyclischen 1,4- und 1,5-Sorbitanhydriden und geringen Mengen von Isosorbiden dehydratisiert werden (vgl. US-PS 2 322 821). Die erhaltenen komplexen Gemische von cyclischen Anhydriden des Sorbits werden im vorliegenden summarisch als "Sorbitan" bezeichnet. Es ist zu beachten, daß dieses "Sorbitan"-Gemisch auch etwas uncyclisierten Sorbit enthält.

Als Textilweichmacher/-antistatika brauchbare Sorbitanester werden hergestellt durch Veresterung des "Sorbitan"-Gemischs mit einer Fettacylgruppe auf übliche Weise, beispielsweise durch Umsetzung mit einer Fett-(C₁₀-C₂₄)-säure oder einem derartigen Fettsäurehalogenid. Die Veresterung kann bei einer beliebigen der vorhandenen Hydroxylgruppen auftreten, und es können verschiedene Mono-, Di- usw. -ester hergestellt werden. Bei solchen Umsetzungen werden fast immer komplexe Gemische von Mono-, Di-, Tri- und Tetraestern erhalten, und die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer können auf einfache Weise eingestellt werden, um das gewünschte Reaktionsprodukt zu begünstigen.

Die zuvor beschriebenen komplexen Gemische veresterter cyclischer Dehydratisierungsprodukte des Sorbits (und geringe Mengen an verestertem Sorbit) werden im vorliegenden summarisch als "Sorbitanester" bezeichnet. Die Sorbitanmono- und -diester von Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Behensäure sind zur Konditionierung der zu behandelnden Textilien besonders brauchbar. Wirtschaftlich attraktiv und brauchbar sind die gemischten Sorbitanester, wie z.B. Gemische der zuvor genannten Ester, Gemische, welche durch Veresterung von Sorbitan mit Fettsäuregemischen, wie z.B. den gemischten Talg- und hydrierten Palmölfettsäuren, hergestellt wurden. In derartigen Gemischen sind gewöhnlich ungesättigte C₁₀- bis C₁₈-Sorbitanester, wie z.B. Sorbitanmonooleat, vorhanden. Es wird darauf hingewiesen, daß alle Sorbitanester und deren Gemische, welche im wesentlichen

wasserunlöslich sind und welche Fettkohlenwasserstoffendgruppen ("tails") aufweisen, im vorliegenden brauchbare Textilweichmacher/-antistatika sind.

Die bevorzugten, als Textilweichmacher/-antistatika verwendeten Alkylsorbitanester umfassen Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonomyristat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonobehenat, Sorbitandilaurat, Sorbitandimyristat, Sorbitandipalmitat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat und deren Gemische, die gemischten Kokosnußalkyl-sorbitanmono- und -diester sowie die gemischten Talgalkyl-sorbitanmono- und -diester. Die Tri- und Tetraester von Sorbitan mit Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Behensäure sowie deren Gemische sind ebenfalls brauchbar.

Eine andere brauchbare Art von nichtionischen Textilweichmacher/-antistatika umfaßt die im wesentlichen wasserunlöslichen Verbindungen, welche chemisch als Fettalkohole eingeteilt werden. Es sind Monoole, Diole und Polyole mit den erforderlichen Schmelzpunkten und Eigenschaften der Wasserunlöslichkeit, welche weiter oben dargelegt wurden. Derartige Textilkonditionierungsmaterialien vom Alkoholtyp umfassen auch die Mono- und Di-fettglyceride, welche zumindest eine "freie" OH-Gruppe enthalten.

Im vorliegenden sind alle Arten von wasserunlöslichen, hochschmelzenden Alkoholen, einschließlich Mono- und Diglyceride, brauchbar, insoweit alle derartigen Stoffe auf dem Textil aufziehen (fabric sustantive). Selbstverständlich ist es erwünscht, derartige Stoffe, welche farblos sind, anzuwenden, so daß die Farbe des zu behandelnden Textils nicht verändert wird. Es sollten toxikologisch annehmbare Stoffe ausgewählt werden, welche beim Gebrauch in Berührung mit der Haut sicher sind.

Beispiele für eine bevorzugte Art von nicht-veresterten Alkoholen sind die höherschmelzenden Glieder der sogenannten "Fettalkoholgruppe". Obwohl der Begriff "Fettalkohole" einmal auf Alkohole begrenzt war, welche aus natürlichen Fetten und Ölen erhalten wurden, erlangte er die Bedeutung von solchen Alkoholen, welche den Alkoholen entsprechen, die aus Fetten und Ölen erhalten wurden, wobei jedoch alle derartige Alkohole nach synthetischen Verfahren hergestellt werden können. Brauchbar sind Fettalkohole, welche durch milde Oxidation von Erdölprodukten erhalten wurden.

Eine andere Materialart, welche als ein Alkohol eingestuft und als Textilweichmacher/-antistatikum im vorliegenden verwendet werden kann, umfaßt verschiedene Ester von mehrwertigen Alkoholen. Derartige "Ester-Alkohole", welche Schmelzpunkte in dem zuvor genannten Bereich aufweisen und die im wesentlichen wasserunlöslich sind, können im vorliegenden verwendet werden, wenn sie zumindest eine freie Hydroxylgruppe enthalten, d.h. wenn sie chemisch als Alkohole eingestuft werden können.

Brauchbare alkoholische Diester von Glycerin sind sowohl die 1,3-Diglyceride als auch die 1,2-Diglyceride. Insbesondere sind Diglyceride mit zwei C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_{10} - bis C_{18} -Alkylgruppen im Molekül als Textilkonditionierungsmittel brauchbar.

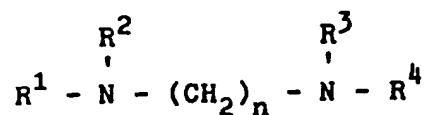
Beispiele für Ester-Alkohole sind: Glycerin-1,2-dilaurat; Glycerin-1,3-dilaurat; Glycerin-1,2-dimyristat; Glycerin-1,3-dimyristat; Glycerin-1,2-dipalmitat; Glycerin-1,3-dipalmitat; Glycerin-1,2-distearat und Glycerin-1,3-distarat. Wirtschaftlich interessant sind gemischte Glyceride, die aus gemischten Talgalkyl-fettsäuren zugänglich sind, z.B. 1,2-Ditalgalkylglycerin und 1,3-Ditalgalkylglycerin. Aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit aus natürlichen Fetten und Ölen sind die zuvor genannten Ester-Alkohole bevorzugt.

Unter die Definition von als Textilweichmacher/-antistatika brauchbaren Alkoholen fallen auch die Mono- und Diätheralkohole, insbesondere die C₁₀- bis C₁₈-Diätheralkohole mit zumindest einer freien OH-Gruppe. Diese können nach der klassischen Williamson-Äthersynthese hergestellt werden. Wie bei den Ester-Alkoholen werden die Reaktionsbedingungen so ausgewählt, daß zumindest eine freie, nicht verätherte OH-Gruppe im Molekül bleibt.

Beispiele für Äther-Alkohole sind Glycerin-1,2-dilauryläther; Glycerin-1,3-distearyläther sowie Butantetraol-1,2,3-trioctanyl-äther.

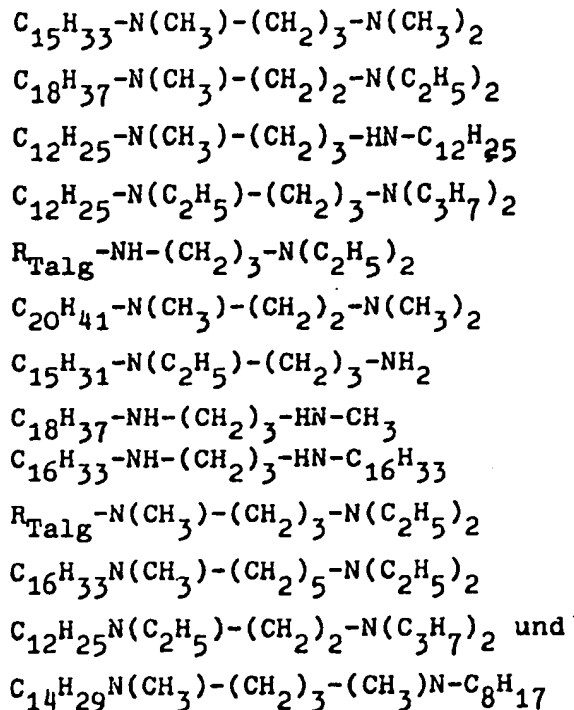
Wieder eine andere Art von nichtionischen Textilkonditionierungsmitteln, welche im vorliegenden brauchbar sind, umfassen die im wesentlichen wasserunlöslichen (oder nichtdispergierbaren) Diaminverbindungen sowie -derivate. Diese Diamin-Textilkonditionierungsmittel werden aus der Gruppe speziell alkylierter oder acylierter Diaminverbindungen ausgewählt.

Brauchbare Diaminverbindungen besitzen die allgemeine Formel



worin R¹ eine Alkyl- oder Acylgruppe mit etwa 12 bis 20 Kohlenstoffatomen; R² und R³ Wasserstoffatome oder Alkylgruppen mit etwa 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und R⁴ ein Wasserstoffatom, eine C₁- bis C₂₀-Alkyl- oder C₁₂- bis C₂₀-Acylgruppe bedeuten. Zumindest zwei der Substituenten R², R³ und R⁴ sind Wasserstoffatome oder C₁- bis C₃-Alkylgruppen, und n ist 2 bis 6.

Beispiele für derartige alkylierte Diamine sind folgende:



In den obigen Formeln bedeutet der Substituent R_{Talg} die von Talgfettsäure abgeleitete Alkylgruppe.

Andere Beispiele für geeignete alkylierte Diamine sind folgende: N-Tetradecyl, N'-propyl-1,3-propan-diamin, N-Eicosyl, N, N', N'-triethyl-1,2-ethan-diamin und N-Octadecyl, N, N', N'-tripropyl-1,3-propan-diamin.

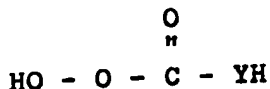
Beispiele für als Textilweichmacher/-antistatika geeignete acylierte Diamine sind die C_{13} - bis C_{20} -Amido-aminderivate.

Die zuvor genannten Textilweichmacher/-antistatika können allein oder in Kombination verwendet werden.

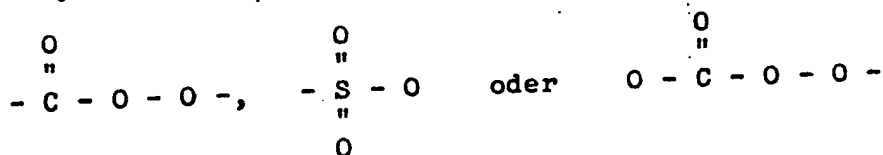
Bevorzugte Gemische sind solche von Dialkyl-dimethylammonium-salzen mit Imidazoliniumsalzen sowie Gemische von diesen beiden

Stoffen mit Sorbitanestern. Ein speziell bevorzugtes Gemisch ist Ditalg-dimethylammoniummethylsulfat mit 1-Methyl-1-(Talgamid)-ethyl-2-talgimidazoliniummethylsulfat in einem Verhältnis von etwa 65:35 bis etwa 35:65 und Sorbitantristearat in einem Verhältnis von etwa 50:50 bis etwa 5:95, wobei das Sorbitantristearat auf die Summe der beiden anderen Verbindungen bezogen ist. In dem zuvor genannten Gemisch kann Sorbitantristearat durch Talgalkohol oder hydriertes Rizinusöl unter Erhalt ähnlicher Ergebnisse ersetzt werden. Ein anderes, insbesondere bevorzugtes Gemisch ist das zuvor genannte Gemisch, bei dem jedoch Sorbitantristearat nicht vorliegt und die anderen beiden Komponenten in einem Verhältnis von etwa 65:35 bis 35:65 vorliegen.

Eine andere Klasse von für die erfindungsgemäßen Gegenstände erwünschten Textilkonditionierungsmittel sind Bleichmittel. Diese umfassen die üblichen anorganischen Peroxyverbindungen, wie z.B. Alkalimetall- und Ammoniumperborate, -percarbonate, -monopersulfate und -monoperphosphate. Ebenfalls brauchbar sind feste, wasserlösliche organische Peroxysäuren oder die wasserlöslichen Salze, wie z.B. Alkalimetallsalze, derselben, welche die allgemeine Formel



aufweisen, worin R eine substituierte oder unsubstituierte Alkylen- oder Arylengruppe, und Y eine der folgenden Gruppen



oder eine beliebige andere Gruppe bedeuten, die in wässriger Lösung zu einer anionischen Gruppe führt. Diese Bleichmittel sind in der US-PS 3 749 673, auf welche ausdrücklich verwiesen wird, detailliert beschrieben.

Eventualkomponenten:

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Gegenstandes ist das Textilkonditionierungsmittel eine Zusammensetzung aus einem Weichmacher/Antistatikum in Form eines freifließenden Pulvers. Zur Erleichterung der Herstellung eines derartigen Pulvers können die verschiedensten Füllstoffe verwendet werden. Derartige Füllstoffe umfassen anorganische, wie z.B. Natriumsulfat, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Smektittonen, sowie organische, wie z.B. Polyethylenglykole hohen Molekulargewichts. Smektittonen und Aluminiumoxid sind im vorliegenden bevorzugte Füllstoffe, da sie die Unlöslichmachung des inneren Behälters zusätzlich unterstützen können. Smektittonen sind in der US-PS 3 862 058 beschrieben, auf welche verwiesen wird. Das Füllstoffmaterial kann in einer Konzentration von etwa 5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung aus Weichmacher/Antistatikum, vorliegen.

Die Zusammensetzung^{en}, welche den Textilweichmacher bzw. das Textilantistatikum enthalten, können wahlweise auch geringe Anteile (d.h. von 0,1 bis etwa 15 Gew.-%) verschiedener anderer Komponenten enthalten, welche zu zusätzlichen Textilkonditionierungsvorteilen führen. Derartige wahlweise Komponenten umfassen Parfums, geruchsverbessernde Stoffe, Bakterizide, Fungicide, optische Aufheller u.dgl. Spezielle Beispiele für typische feste, wasserlösliche Zusätze können in einem laufenden Jahrbuch der American Association of Textile Chemists and Colorists gefunden werden. Derartige zusätzliche Komponenten können aus denjenigen Verbindungen ausgewählt werden, welche bekanntlich mit den verwendeten weichmachenden/antistatischen Mitteln verträglich sind, oder sie können mit wasserlöslichen Überzügen, wie z.B. festen Seifen und dergleichen, beschichtet und dadurch verträglich gemacht werden.

Eine bevorzugte Eventualkomponente ist ein substantives Textilparfum. Beispiele für derartige Parfums sind Ambrettemoschus, Ketonmoschus, Xylolmoschus, Ethylvanillin, Tibetinmoschus, Coumarin, Aurantiol und deren Gemische. Die zuvor genannten Parfums werden vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung aus Textilweichmacher/-antistatikum, verwendet.

Die als Korrosionsinhibitoren bekannten wasserlöslichen Silikatmaterialien können in vorliegenden Zusammensetzungen in Konzentrationen von etwa 5 Gew.-% verwendet werden.

Freigabehilfsmittel, wie z.B. nichtionische Tenside, können in vorliegenden ebenfalls vorteilhafterweise verwendet werden.

Es wird darauf hingewiesen, daß jede der zuvor genannten Arten von Eventualkomponenten in einer festen, feinteiligen Form bereitgestellt werden kann, welche auf die Textilien gleichzeitig mit dem Textilweichmacher/-antistatikum aufgebracht werden kann, um den erwünschten zusätzlichen Vorteil der Textilbehandlung herbeizuführen.

Die erfindungsgemäßen Gegenstände werden durch Formung eines Behälters der zuvor beschriebenen Art hergestellt, und indem man in diesen eine wirksame Menge des Textilkonditionierungsmittels einschließt. Unter "effektiver Menge" an Textilkonditionierungsmittel wird im vorliegenden eine Menge verstanden, welche ausreicht, eine durchschnittliche Textilfüllung in einer automatischen Waschmaschine/einem automatischen Wäschetrockner zu konditionieren. Selbstverständlich hängt die benutzte tatsächliche Menge an dem Textilkonditionierungsmittel von der Textilfüllung und dem besonderen Mittel, welches zur Verwendung in dem Gegenstand ausgewählt wurde, ab. Wenn beispielsweise eine Füllung von durchschnittlich 2,3 bis 3,6 kg an Textilien zu behandeln ist, führen etwa 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 g

2749555

einer jeden der zuvor genannten weichmachenden/antistatischen Zusammensetzungen zu einer guten Textilkonditionierung. Die untere Grenze ist im vorliegenden aufgrund der Fähigkeit der erfindungsgemäßen Gegenstände, das Konditionierungsmittel vor einem Verlust während des Waschverfahrens zu schützen, annehmbar.

Das Textilkonditionierungsmittel liegt vorzugsweise in Form eines Feststoffs, insbesondere bevorzugt als freifließende, körnige Zusammensetzung vor. Die Körnchen sind geringfügig kleiner als die Öffnungen in der porösen Schicht bzw. den porösen Schichten des äußeren Behälters. Textilkonditionierungsmittel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von weniger als etwa 150 Mikron, vorzugsweise solche, welche in den Bereich von etwa 40 bis etwa 120 Mikron fallen, werden bevorzugt. Teilchen einer derartigen Größe aus beispielsweise einem Textilweichmacher/-antistatikum können während des Spülzyklus und in dem Wäschetrockner leicht aus dem erfindungsgemäßen Gegenstand abgegeben werden, wobei den Textilien Weichheit und antistatische Eigenschaften verliehen werden.

Der Behälter kann in den verschiedensten Größen und Formen ausgebildet werden, und die spezielle Ausbildung ist bei der Durchführung der Erfindung nicht kritisch. Beispielsweise kann der Behälter so ausgebildet werden, daß lediglich eine Wand oder ein Teil einer Wand des inneren oder äußeren Behälters aus den zuvor beschriebenen Materialien besteht. Vorzugsweise umfaßt die Gesamtheit der Behälter die beschriebenen Materialien.

In der einfachsten und bevorzugtesten Ausführungsform wird der erfindungsgemäße Gegenstand in Form eines Beutels hergestellt. Bevorzugte Gegenstände umfassen einen inneren Behälter aus Polyvinylalkohol. Der äußere Behälter in den bevorzugten Gegenständen umfaßt ein^{en} Polyestervliesstoff mit einer Luftdurchlässigkeit von etwa 213 bis 426 m³/Min./m². Der äußere Behälter wird gebildet,

809820/0799

indem man 3 Ränder des Materials durch thermische oder Ultraschallverschweißung versiegelt, wobei eine Öffnung entlang eines Randes gelassen wird. Der innere Behälter wird auf ähnliche Weise gebildet, wobei das Textilkonditionierungsmittel zugegeben und der vierte Rand verschweißt wird. Der Innenbehälter und der Elektrolyt und/oder das Mittel zur Steuerung des pH-Wertes werden zum Außenbehälter gegeben, dessen vierter Rand sodann verschweißt wird.

Worauf bereits weiter oben hingewiesen wurde, ist die Größe der erfindungsgemäßen Gegenstände nicht kritisch und kann sich nach den Wünschen des Herstellers richten. Aus Gründen einer leichten Handhabung jedoch wird bevorzugt, daß der Außenbehälter Dimensionen von etwa 5 x 7,6 cm bis etwa 10 x 15 cm aufweist. Der Innenbehälter weist vorzugsweise Dimensionen von etwa 2,5 x 5 cm bis etwa 7,6 x 10 cm.

Zur Verwendung bei dem Innenbehälter aus Polyvinylalkohol wird als Puffer/Elektrolyt Natriumborat oder ein Gemisch aus Natriumborat und -metaborat verwendet, und zwar in einer solchen Menge, daß eine molare Borkonzentration von etwa 1×10^{-3} bis etwa 2×10^{-2} , und ein pH-Wert von mehr als 8,5, vorzugsweise 9,0 bis 9,5, im Waschwasser erreicht wird.

Anwendung:

Je nach Wünschen des Anwenders können die erfindungsgemäßen Gegenstände auf die verschiedenste Weise angewandt werden. Bei einem bevorzugten Verfahren wird ein wie zuvor beschriebener Gegenstand bei Beginn des Waschzyklus zusammen mit einer Waschmaschinenfüllung an Textilien in eine Standardwaschmaschine gebracht, wo er, zusammen mit den Textilien, den ganzen Wasch-, Spül- und Schleudertrocknungszyklus hindurch verbleibt. Die

Temperatur des Wasch- und Spülwassers kann eine beliebige sein, wie sie vom Anwender erwünscht ist, jedoch liegt sie in der Regel im Bereich von etwa 4 bis etwa 60°C. Der Gegenstand verbleibt sodann bei den naßen Textilien, wenn sie bei Anwendung eines automatischen Wäschetrockners in die Trommel desselben gebracht werden. Der Wäschetrockner wird auf herkömmliche Weise zur Trocknung der Textilien betrieben, gewöhnlich bei einer Temperatur von etwa 50 bis etwa 80°C während eines Zeitraumes von etwa 10 bis etwa 60 Minuten, je nach der Wäschefüllung und deren Art. Die erfindungsgemäßen Gegenstände können aber auch mit den Textilien zu Beginn des Waschzyklus vereint und mit den Textilien am Ende des Spülzyklus, falls kein Wäschetrockner verwendet wird, entfernt werden.

Das zum Waschen der Textilien während des vorbeschriebenen Waschzyklus verwendete Waschmittel kann ein beliebiges herkömmliches sein. Ein derartiges Waschmittel enthält in der Regel etwa 1 bis etwa 50 % eines waschaktiven Tensids. Die Detergentien können flüssig oder fest sein und andere Komponenten, wie z.B. einen Detergensgerüststoff, Bleichmittel, Enzyme, unter anderen Detergenshilfsmitteln, enthalten. Die Tenside, welche benutzt werden können, umfassen ein beliebiges herkömmliches anionisches, nichtionisches, ampholytisches oder zwitterionisches waschaktives Mittel, welche wohlbekannt sind. Gemische von Tensiden können ebenfalls verwendet werden. Beispiele für Tenside sind in den US-PSn 3 717 630 und 4 443 880 enthalten, auf welche verwiesen wird.

Beispiele für Detergensgerüststoffsalze, welche oftmals in Waschmitteln verwendet werden, sind sowohl anorganische als auch organische wasserlösliche Gerüststoffsalze und die verschiedenen wasserunlöslichen und sogenannten "geimpften" ("seeded") Gerüststoffe. Typische Waschmittel sind so eingestellt,

daß sie eine Konzentration an Gerüststoffsalt von etwa 50 bis etwa 1 000 ppm und eine Konzentration an waschaktivem Tensid im Bereich von 50 bis etwa 1 000 ppm ergeben. Diese Konzentrationen sind im allgemeinen in den durchschnittlichen wäßrigen Lösungen gegeben, welche zum Waschen von Textilien angewandt werden (etwa 18,9 bis 95 l). Die Anwender von Waschmittelprodukten sind mit den pro Waschmaschinenfüllung zu verwendenden Mengen an Waschmitteln vertraut; sie betragen etwa 1/4 bis 1 1/4 Meßbecher.

Die mit den erfindungsgemäßen Behältern, wenn diese, wie zuvor beschrieben, angewandt werden, erreichbare Leistung ist bezüglich des Weichmachungseffektes einem flüssigen Weichmacher, welcher dem Spülbad zugegeben wird, äquivalent und bezüglich der antistatischen Wirkung einem im Wäschetrockner zugegebenen Streifen (sheet) äquivalent.

Alle Prozentsätze beziehen sich, falls nicht anders angegeben, im vorliegenden auf das Gewicht.

Nachfolgende Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1

Ein erfindungsgemäßer Gegenstand in Form eines Beutels wurde auf folgende Weise hergestellt:

A.) Gemäß nachfolgendem Beispiel 2 wurde ein Textilweichmacher/-antistatikum mit einem Gehalt an 6 g nachfolgender Zusammensetzung hergestellt:

| | |
|--|-------|
| Dimethylditalgammoniummethylsulfat | 65 % |
| 1-Methyl-1-((talgamid)ethyl)-2-talimidazolinium-methylsulfat | 35 % |
| | <hr/> |
| | 100 % |

2749555

- B.) Aus Polyvinylalkohol, welcher zu 88 % hydrolysiert war, einer Dicke von 76 Mikron wurde ein Beutel mit den Abmessungen von etwa 5 x 7,6 cm gebildet. 3 Ränder des Beutels wurden unter Anwendung einer Wärmeimpulsschweißvorrichtung verschweißt, die Zusammensetzung gemäß A.) wurde zugegeben, und der vierte Rand wurde verschweißt.
- C.) Der Beutel gemäß B.) wurde zusammen mit 10 g Natriumboräthodecahydrat und 15 g Natriummetaborat-octahydrat in einen Beutel der Abmessung 7,6 x 11,4 cm gebracht, dessen Wände aus zwei Schichten von Polyestervliesstoff hergestellt waren, wobei eine Schicht ein Basisgewicht von $23,2 \text{ g/m}^2$, und die andere Schicht aus in Luft abgesetztem Vliesstoff bestand und ein Basisgewicht von $52,2 \text{ g/m}^2$ aufwies. Die Polyester-materialien wurden an den Rändern unter Anwendung einer Ultraschallnähmaschine miteinander verbunden.

Beispiel 2

Die körnige Weichmacher/Antistatikum-Zusammensetzung, welche in Beispiel 1 verwendet wurde, wurde wie folgt hergestellt:

- A.) Das Ditalg-dimethylammoniummethylsulfat und das Imidazoliniumsalz wurden bei 88°C zusammengeschmolzen.
- B.) Das Gemisch von A.) wurde durch eine feine Düse gesprüht, wobei es sich zu einem Pulver verfestigte, welches Teilchen im Größenbereich von etwa 5 bis 150 Mikron enthielt.

Beispiel 3

Der Beutel gemäß Beispiel 1 wurde zusammen mit einem Bündel von 2,5 kg unverschmutzter Wäsche und 96 g eines anionischen Detergens

809820/0799

1000

in eine automatische Waschmaschine gebracht. Die Waschmaschine wurde unter Anwendung von Wasser einer Temperatur von 38°C 14 Minuten betrieben. Nach Abschluß des Waschzyklus wurden die Spül- und Schleudertrocknungszyklen zuende geführt. Schließlich wurden die Textilien und der Beutel in einen automatischen Wäschetrockner gebracht, welcher 50 Minuten bei Normaltemperatur-einstellung betrieben wurde. Die getrockneten Textilien zeigten eine hervorragende Weichheit und statische Einstellung.

Beispiel 4

Ein dem Beutel des Beispiels 1 ähnlicher Beutel wurde hergestellt, wobei jedoch nachfolgende Zusammensetzung als Textilweichmacher/-antistatikum verwendet wurde:

| | |
|--|-------|
| Dimethylditalgammoniummethylsulfat | 51 % |
| 1-Methyl-1-/(talgamid)ethyl-2-talgimidazolinium-methylsulfat | 34 % |
| Sorbitantristearat | 15 % |
| | <hr/> |
| | 100 % |

Beispiel 5

Ein dem Beutel des Beispiels 1 ähnlicher Beutel wurde hergestellt, wobei jedoch 5 g Natriumborat und 15 g Natriummetaborat verwendet wurden.

Beispiel 6

Ein dem Beutel des Beispiels 1 ähnlicher Beutel wurde hergestellt, wobei jedoch folgende Zusammensetzung als Textilweichmacher/-antistatikum verwendet wurde:

2749555

| | |
|-----------------------------------|-------|
| Talgtrimethylammoniummethylsulfat | 85 % |
| Talgalkohol | 14 % |
| Parfum | 1 % |
| | <hr/> |
| | 100 % |

Beispiel 7

Ein Behälter gemäß der Erfindung wurde auf folgende Weise hergestellt:

A.) Gemäß Beispiel 2 wurde ein Textilweichmacher/-antistatikum hergestellt, welches 10 g der nachfolgenden Zusammensetzung umfaßte:

| | |
|-------------------------------------|-------|
| Dimethylditalgammoniummethylsulfat | 52 % |
| 1-Methyl-1-/(talgamid)ethyl-2-talg- | |
| imidazolinium-methylsulfat | 35 % |
| Sorbitantristearat | 10 % |
| Parfum | 3 % |
| | <hr/> |
| | 100% |

B.) Eine etwa 5 cm lange und einen Durchmesser von 1,27 cm aufweisende Kapsel aus Gelatine mit einem isoelektrischen Punkt vom pH-Wert 8,7 wurde gebildet, und die Zusammensetzung A.) wurde in diese eingefüllt. Die Kapsel wurde sodann mit einem wasserunlöslichen Leim verschlossen.


C.) Die Kapsel gemäß B.) wurde zusammen mit 15 g Natriumsilikat in einen Beutel gebracht, dessen Wände aus einem Polyester-vliesstoff mit einem Grundgewicht von 52,2 g/m² bestanden.

809820/0799

2749555

Das Polyestermaterial wurde an den Rändern unter Anwendung einer Ultraschallnähmaschine verbunden.

Für: The Procter & Gamble Company
Cincinnati, Ohio, V.St.A.


Dr. H. S. Wolff
Rechtsanwalt

809820/0799

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.